



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 42 08 535 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 08 535.7
㉑ Anmeldetag: 17. 3. 92
㉒ Offenlegungstag: 24. 9. 92

㉓ Int. Cl.⁶:
C 09 B 29/36
D 06 P 1/39
D 06 P 3/32
C 09 D 11/00
D 21 H 21/28
// D 06 P 3/62, 3/16,
3/06, 3/24

DE 42 08 535 A 1

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗
19.03.91 CH 843/91

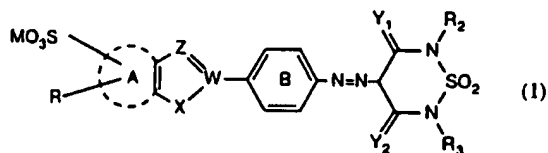
㉘ Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

㉙ Vertreter:
ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,
Dipl.-Ing., 8000 München; Steinmeister, H.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 4800 Bielefeld

㉚ Erfinder:
Adam, Jean-Marie, Dr., Rosenau, FR; Eichenberger,
Thomas, Dr., Basel, CH

㉛ Azofarbstoffe

㉜ Beschrieben werden neue Azofarbstoffe der Formel



oder deren tautomere Formen, worin A, B, M, R, W, X, Z, R₁,
R₂, R₃, Y₁ und Y₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung
haben.

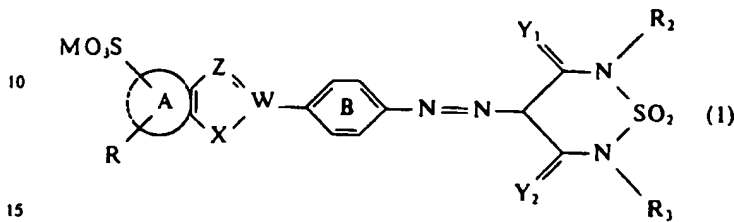
Die Verbindungen der Formel (1) finden vor allem als
Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien,
Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten Verwendung.

DE 42 08 535 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Azofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zum Färben von Textilmaterialien, Leder, Tinten und insbesondere Papier.

5 Gegenstand der Erfindung sind Azofarbstoffe der Formel



oder deren tautomeren Formen, worin bedeuten:

Z N oder CH,

W N oder C,

20 X O, S oder NR₁, wobei

R₁ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, –CN, –NHR₁,

–NH-Acyl, Phenoxy, –COOH, COOR₁, –CONHR₁ oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

25 R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander =O, =NH oder =N-C₁–C₆-Alkyl,

M H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ oder die protonierte Form eines C₄–C₁₂-Trialkylamins, C₄–C₁₂-Diamins oder C₂–C₁₂-Alkanolamins,

A einen carbocyclischen oder stickstoffhaltigen aromatischen Rest, der gegebenenfalls weitersubstituiert ist, und

30 B einen gegebenenfalls weitersubstituierten 1,4-Phenylrest.

Stellen R, R₁, R₂ oder R₃ eine gegebenenfalls substituierte C₁–C₆-Alkylgruppe dar, so ist darunter wie generell in dieser Anmeldung z. B. ein Methyl-, Ethyl-, n- oder iso-Propyl-, n-, sec- oder tert.-Butyl-, ein geradkettiger oder verzweigter Pentyl- oder Hexyl- oder ein Cyclohexylrest zu verstehen, der einfach oder mehrfach z. B. durch –OH, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₄-Hydroxyalkoxy substituiert sein kann.

35 Beispiele für geeignete substituierte C₁–C₆-Alkylreste sind: Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, Butoxymethyl, Butoxyethyl, Butoxypropyl, Ethoxybutyl, Methoxybutyl, Ethoxypentyl und 2-Hydroxyethoxypentyl.

Bedeutet R, R₁, R₂ oder R₃ gegebenenfalls substituiertes Phenyl, so kann es sich um unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten substituiertes Phenyl handeln. Als derartige Reste kommen z. B. in Frage: C₁–C₄-Alkyl, worunter in dieser Anmeldung generell Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl oder n-, sec- oder tert.-Butyl zu verstehen ist, C₁–C₄-Alkoxy, welches in dieser Anmeldung generell Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, sec- oder tert.-Butoxy umfaßt, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, Nitro oder Sulfo.

Vorzugsweise handelt es sich bei R, R₁, R₂ oder R₃ als Phenyl um unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl-, Chlor- oder Methoxygruppen substituiertes Phenyl, wobei insbesondere die Bedeutung unsubstituiertes Phenyl bevorzugt ist.

45 R, R₁, R₂ und R₃ stehen bevorzugt für Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl und besonders bevorzugt für Wasserstoff.

Y₁ und/oder Y₂ stehen vorzugsweise für die funktionelle Gruppe =O oder =NH, wobei es außerdem bevorzugt ist, daß Y₁ und Y₂ gleich sind. Y₁ und Y₂ sind besonders bevorzugt gleich und bedeuten jeweils =O.

In den Farbstoffen der Formel (1) bedeutet R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, CN, –NHR₁, –NH-Acyl, Phenoxy, –COOH, –COOR₁, –CONHR₁ oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei 1 bis 3 dieser Reste, die gleich oder verschieden sein können, vorhanden sind.

55 Stellt R einen Rest –NHR₁, –COOR₁ oder –CONHR₁ dar, so gelten für R₁ die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

Bedeutet R –NH-Acyl, so kann es sich bei dem Acylrest z. B. um einen C₂–C₆-Alkanoyl- oder Benzoylrest handeln. Beispiele für geeignete C₂–C₆-Alkanoylreste sind Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Valeryl, Isovaleryl oder Pivaloyl.

60 Das Benzoyl kann gegebenenfalls in der zuvor für Phenyl beschriebenen Weise weitersubstituiert sein.

Vorzugsweise handelt es sich bei R als –NH-Acyl um –NH-C₁–C₄-Alkanoyl oder um –NH-Benzoyl, welches unsubstituiert oder mit 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl, Chlor- oder Methoxygruppen substituiert ist.

Bedeutet R Phenoxy, so kann dieses unsubstituiert oder in der zuvor für Phenyl beschriebenen Weise weitersubstituiert sein; vorzugsweise ist das Phenoxy hierbei nicht weitersubstituiert.

65 R steht vorzugsweise für Wasserstoff, C₁–C₄-Alkoxy, Acylamino, C₁–C₆-Alkyl oder Sulfophenyl.

Besonders bevorzugte Bedeutungen von R sind Wasserstoff, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₄-Alkyl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Azofarbstoffe bedeutet R Wasserstoff oder Methyl.

Hat X die Bedeutung $-\text{NR}_1-$, so gelten für R_1 die zuvor geschilderten Bedeutungen und Bevorzugungen. Vorzugsweise steht X für NH und besonders bevorzugt für O oder S.

Z hat bevorzugt die Bedeutung N.

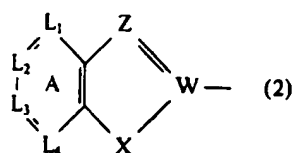
Die bevorzugte Bedeutung von W ist C.

Bei A als ankondensiertem aromatischem Rest kann es sich z. B. um einen Benzol-, Naphthalin-, Anthracen- oder Phenanthrenrest handeln, der jeweils außer mit SO_3M und R mit den üblichen Substituenten weitersubstituiert sein kann.

Unter üblichen Substituenten sind in diesem Zusammenhang z. B. Halogen wie Fluor, Brom und insbesondere Chlor, Nitro, $-\text{CN}$, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkyl zu verstehen.

Vorzugsweise steht A für einen gegebenenfalls weitersubstituierten Benzol- oder Naphthalinrest und insbesondere bevorzugt für einen Benzolrest, der keine Substituenten außer $-\text{SO}_3\text{M}$ und R aufweist.

Bei A als ankondensiertem stickstoffhaltigem heterocyclischem Rest handelt es sich z. B. um einen Chinolinrest und insbesondere um einen Pyridinrest. Stellt A einen Pyridinrest dar, so kann das N-Atom in jeder der vier denkbaren Positionen L_1 , L_2 , L_3 oder L_4 im unten abgebildeten Strukturelement der erfindungsgemäßen Azofarbstoffe



angeordnet sein, während die übrigen drei Positionen durch C-Atome besetzt sind und X, W und Z die zuvor angegebene Bedeutung haben. Vorzugsweise nimmt das N-Atom die Position L_1 im oben angegebenen Strukturelement ein.

A kann als heterocyclischer stickstoffhaltiger Rest und insbesondere als Pyridinrest durch die üblichen Substituenten wie z. B. Halogen, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy weitersubstituiert sein, trägt jedoch vorzugsweise keine weiteren Substituenten außer $-\text{SO}_3\text{M}$ und R.

In den bevorzugten Azofarbstoffen der Formel (1) hat A die Bedeutung eines gegebenenfalls weitersubstituierten Benzol- oder Pyridinrests. Besonders bevorzugt ist es hierbei, daß der Benzol- oder Pyridinrest nicht weitersubstituiert ist.

Insbesondere bevorzugt ist für A die Bedeutung eines nicht weitersubstituierten Benzolrests.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Azofarbstoffe ist A ein nicht weitersubstituierter Benzolrest, X O oder S, Z $-\text{N}=-$ und R Wasserstoff.

Der 1,4-Phenylenrest B kann gegebenenfalls durch die üblichen Substituenten wie Sulfo, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen wie Fluor, Chlor, Brom, Nitro oder $-\text{CN}$ einfach oder mehrfach substituiert sein. Vorzugsweise handelt es sich bei B um einen unsubstituierten oder mit Chlor, Methyl oder insbesondere mit Sulfo substituierten 1,4-Phenylenrest; besonders bevorzugt stellt B einen nicht weitersubstituierten 1,4-Phenylenrest dar.

Bei M in der Bedeutung eines protonierten C_4-C_{12} -Trialkylamins kann es sich z. B. um protoniertes N-Ethyl-dimethylamin, N,N-Diethylmethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-isobutylamin und insbesondere um Triethylamin oder Tri-isopropylamin handeln; geeignet sind auch Gemische verschiedener protonierter Amine.

Hat M die Bedeutung protoniertes C_4-C_{12} -Diamin, handelt es sich z. B. um ein Ethylendiamin oder 1,3-Diaminopropan, bei dem eines oder beide N-Atome zusätzlich mit einem oder zwei C_1-C_4 -Alkylresten, vorzugsweise Methyl- oder Ethylresten, substituiert sind. M stellt hierbei bevorzugt ein N,N-Dialkylethylendiamin oder N,N-Dialkyl-1,3-diaminopropan dar. Beispiele sind: N-Ethylethylendiamin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin, N,N-Diethylethylendiamin, 3-Dimethylamino-1-propylamin oder 3-Diethylamino-1-propylamin.

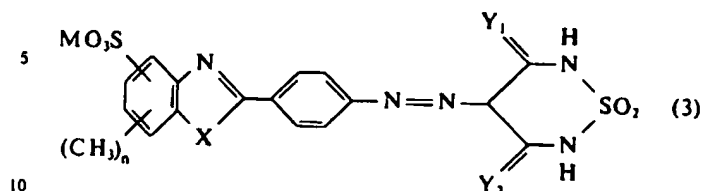
Steht M für ein protoniertes C_2-C_{12} -Alkanolamin, so kann es sich z. B. um die protonierte Form eines Monoalkanol-, Dialkanol-, Monoalkanoldialkyl-, Dialkanolalkyl- oder Trialkanolamins oder um ein Gemisch verschiedener protonierter Alkanolamine handeln. Beispiele sind protoniertes 2-Aminoethanol, Di-(2-hydroxyethyl)-amin, N-(2-Hydroxyethyl)-dimethylamin, N-(2-Hydroxyethyl)-diethylamin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-methylamin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-ethylamin oder Tri-(2-hydroxyethyl)-amin, 2-Aminoethoxyethanol oder Diethylaminopropylamin.

Vorzugsweise hat M die Bedeutung Na^+ , Li^+ oder protoniertes C_4-C_6 -Alkanolamin, wobei bei den C_4-C_6 -Alkanolaminen Tri-(2-hydroxyethyl)-amin, Di-(2-hydroxyethyl)-amin oder ein Gemisch dieser beiden Amine bevorzugt ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Azofarbstoffe der Formel (1), worin R Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeutet, X für O, S oder $-\text{NH}$ steht, Z N ist, W C bedeutet, R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl sind, Y_1 und Y_2 gleich sind und jeweils $=\text{O}$ oder $-\text{NH}$ bedeuten, M H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder protoniertes C_2-C_6 -Alkanolamin ist, A einen Benzolrest und B einen 1,4-Phenylenrest darstellt, der unsubstituiert oder mit Sulfo, Chlor, Methoxy oder Methyl substituiert ist.

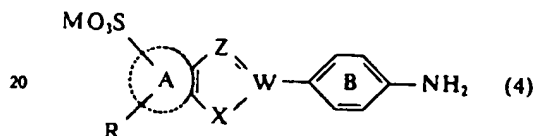
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Azofarbstoffe der Formel (1) ist R Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, X steht für O oder S, W steht für C, Z ist N, Y_1 und Y_2 bedeuten jeweils $=\text{O}$, M ist Li^+ , Na^+ oder protoniertes C_4-C_6 -Alkanolamin, A ist ein Benzolrest und B ein nicht weitersubstituierter 1,4-Phenylenrest.

Insbesondere bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel

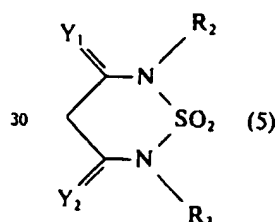


worin n 0 oder 1, X O oder S, Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander je =O oder =NH und M Li[®], Na[®] oder protoniertes C₄–C₆-Alkanolamin bedeuten.

Die Herstellung der Azofarbstoffe der Formel (1) erfolgt in an sich bekannter Art und Weise, beispielsweise



diazotiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel



kuppelt, wobei für die Symbole R, M, X, W, Z, A, B, Y₁, Y₂, R₂ und R₃ die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die Amine der Formel (4) und die Kupplungskomponenten der Formel (5) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Die Diazotierungs- und Kupplungsreaktion sind ebenfalls be-

kannt und erfolgen unter üblichen Bedingungen. Das jeweils gewünschte Kation M wird in die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe der Formel (1) beispielsweise so eingeführt, daß man das z. B. durch Filtration und Auswaschen isolierte und gereinigte Diazoniumsalz des Amins der Formel (7) zu einem wäßrigen Gemisch addiert, welches die Kupplungskomponente und ein basisches Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz oder -hydroxid, ein C₄–C₁₂-Trialkylamin oder C₂–C₁₂-Alkanolamin oder Gemische verschiedener Alkylamine bzw. Alkanolamine enthält.

Verwendung finden die neuen Verbindungen der Formel (1) vor allem als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten.

Die Farbstoffe der Formel (1) sind sehr gut wasserlöslich, so daß sich hochkonzentrierte wäßrige Lösungen herstellen lassen.

Dienen die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, so kommen solche aus z. B. Baumwolle, Wolle, Seide oder Polyamidmaterialien in Frage. Die neuen Farbstoffe haben ein gutes Ziehvermögen auf diese Textilmaterialien, einen guten Ausziehgrad und guten Aufbau, und die erhaltenen Färbungen weisen gute Echtheiten, vor allem gute Naßechtheiten und Lichtechtheiten auf.

Die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel (1) liegt in der Anwendung zum Färben und Bedrucken von Papier aller Arten, vor allem von gebleichtem und geleimtem ligninfreiem Papier.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe ziehen sehr gut auf diese Substrate, wobei das Abwasser — auch bei tiefen Nuancen (bis über 1/1 RT = Richttyptiefe) — praktisch farblos bleibt, was ein eminenter technischer und ökologischer Vorteil ist. Der gute Ausziehgrad ist auch für eine gute Reproduzierbarkeit der Nuance von Vorteil. Die Färbungen sind naßecht, d. h. sie zeigen keine Neigung zum Ausbluten, wenn gefärbtes Papier in nassem Zustand mit feuchtem weißem Papier in Berührung gebracht wird. Diese Eigenschaft ist besonders für sogenannte "Tissues" erwünscht, bei denen vorhersehbar ist, daß das gefärbte Papier in nassem Zustand (z. B. getränkt mit Wasser, Alkohol, Tensidlösung etc.) in Berührung mit anderen Flächen wie Textilien, Papier und dergleichen kommt, die gegen Verschmutzung geschützt werden müssen.

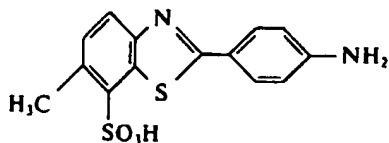
Die gelben bis grüngelben Ausfärbungen sind brillant und haben sehr gute Echtheiten, vor allem Lichtechtheit. Weiter dienen die Farbstoffe der Formel (1) zum Färben von Ledermaterialien nach den verschiedensten Applikationsverfahren, wie Sprühen, Bürsten und Tauchen und zur Bereitung von Tinten aller Art wie für Kugelschreiber und Drucktinten.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu limitieren. Die Temperaturen sind

in Grad Celsius angegeben, Teile (T) bedeuten Gewichtsteile, und %-Angaben sind Gewichtsprocente.

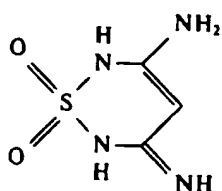
Beispiel 1

64 Teile der Diazokomponente der Formel

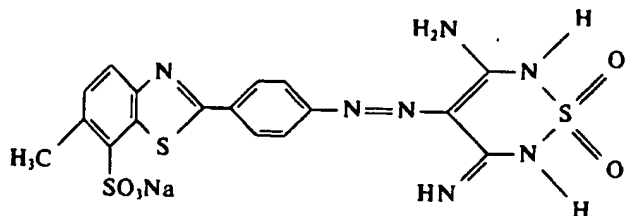


werden in 1000 Teilen destilliertem Wasser suspendiert und mit 30%iger wäßriger NaOH-Lösung (ca. 8 Teile) auf pH 7 bis 7,5 gestellt. Man gibt 400 Teile Eis und eine Lösung von 15 Teilen NaNO₂ in 50 Teilen Wasser zu. Innert 5 Minuten werden 48 Teile 32%ige Salzsäure eingerührt und die entstandene zitronengelbe Suspension 1 Stunde gerührt, wobei die Temperatur bei 0 bis 5°C gehalten wird. Danach wird der Nitritüberschuß mit Sulfaminsäure zerstört.

33 Teile der Kupplungskomponente der Formel



— hergestellt gemäß I. Alkorta et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 1988, 1272 — werden in 2000 Teilen gesättigter Natriumacetatlösung suspendiert und durch Zugabe von Eis auf 0 bis 5°C abgekühlt. Nun wird innert 15 Minuten die oben erwähnte Diazosuspension eingerührt; es bildet sich ein oranger Niederschlag. Man rührt noch 2 Stunden bei 0 bis 5°C weiter, gibt 1000 Teile 25%ige Natriumchloridlösung zu, rührt noch 15 Minuten weiter und saugt ab. Nach Trocknen erhält man 88 Teile der Verbindung der Formel

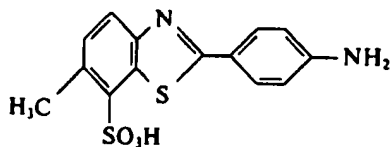


in Form eines gelborangen Pulvers.

Der Farbstoff ist sehr gut in Wasser löslich und färbt Papier in gelben Nuancen von sehr guten Echtheiten.

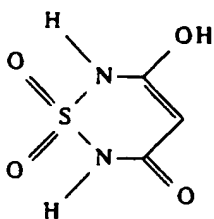
Beispiel 2

64 Teile der Diazokomponente der Formel

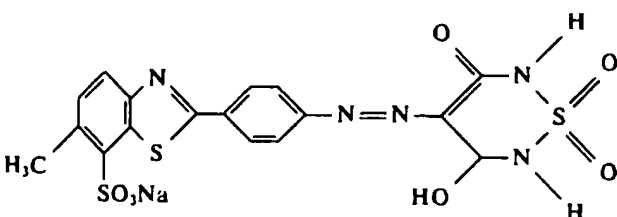


werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, diazotiert.

Diese Suspension wird analog Beispiel 1 in eine Suspension von 41 Teilen der Kupplungskomponente der Formel



in 2000 Teilen gesättigter Natriumacetatlösung eingerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog wie im Beispiel 1. Man erhält die Verbindung der Formel

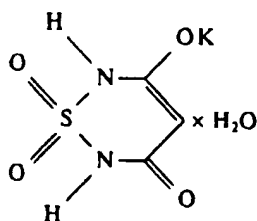


in Form eines orangen Pulvers.

Der Farbstoff ist sehr gut löslich in Wasser und färbt Papier in gelben Nuancen von sehr guten Echtheiten und zeigt einen ausgezeichneten Aufbau.

Die verwendete Kupplungskomponente wird auf folgende Weise erhalten: 59 Teile Kaliummetall werden unter Kühlung portionenweise in 600 Teile wasserfreies Isopropanol gegeben. Nach einiger Zeit läßt die Wasserstoffentwicklung nach; man dosiert nun wasserfreies Methanol langsam so zu, daß eine stetige, nicht zu heftige Wasserstoffentwicklung eintritt. Nach Auflösung des Kaliums wird das Kühlbad entfernt, und dann werden 72 Teile Sulfamid, gelöst in 700 Teilen wasserfreiem Methanol, eingerührt, wobei eine weiße Suspension entsteht. Innert 4 Stunden werden nun 100 Teile Malonsäurediethylester, gelöst in 300 Teilen wasserfreiem Methanol, zudosiert und danach noch 16 Stunden weitergerührt.

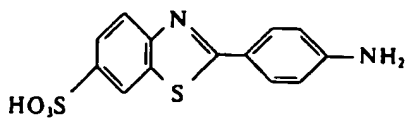
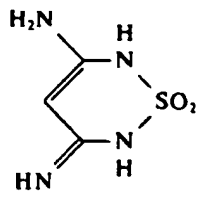
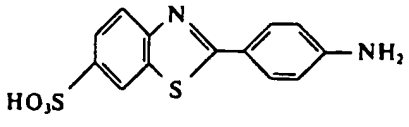
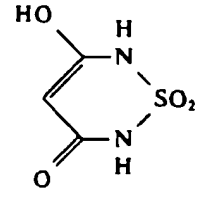
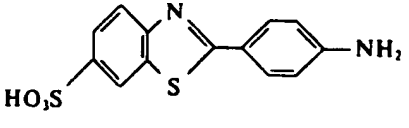
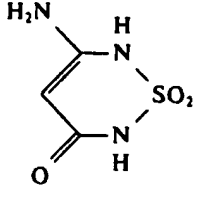
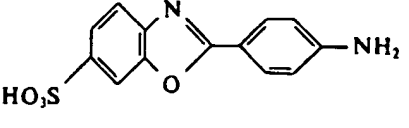
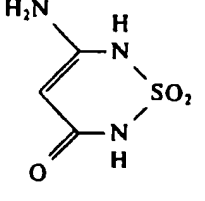
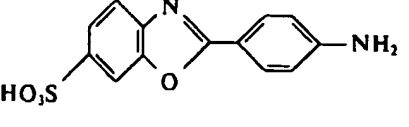
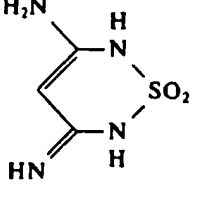
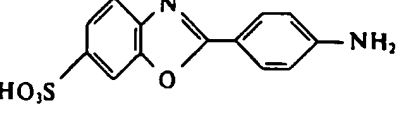
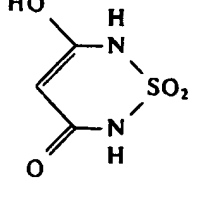
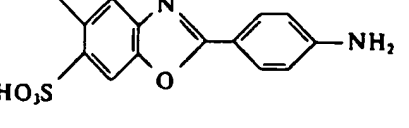
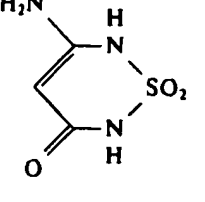
Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und in 2500 Teilen Wasser gelöst. Durch Zugabe von Eisessig wird die Lösung auf einen pH-Wert von 5 gestellt und danach auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Nach Zugabe von 1200 Teilen Ethanol entsteht ein weißer Niederschlag. Man löst diesen in möglichst wenig Wasser und stellt die Lösung durch Zugabe von 0,1 N HCl auf einen pH-Wert von 2,5 ein. Nach Absaugen des anfallenden Niederschlags und Trocknen erhält man die Verbindung der Formel

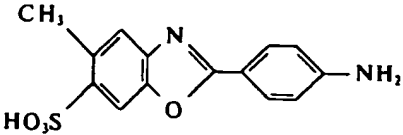
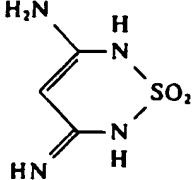
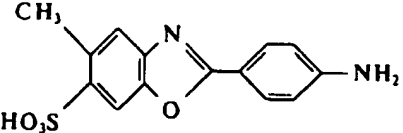
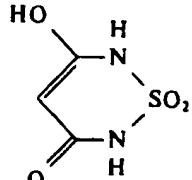
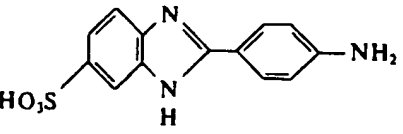
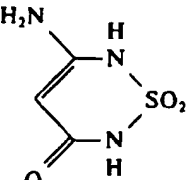
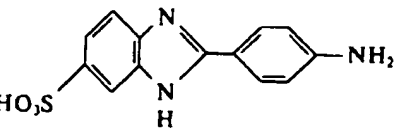
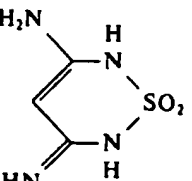
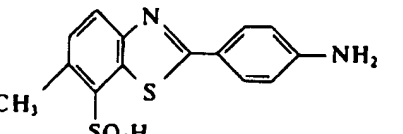
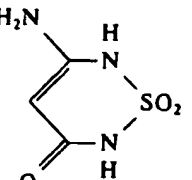
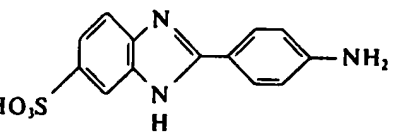
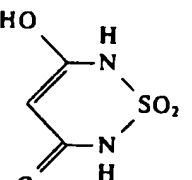
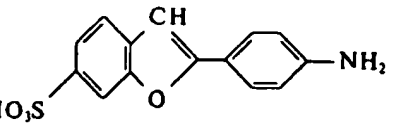
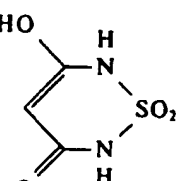


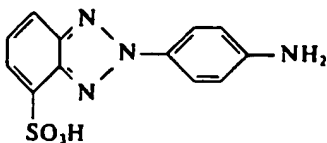
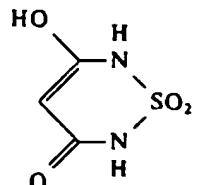
in Form von weißen Kristallen.

Beispiele 3—13

Verfährt man wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch die in der folgenden Tabelle unter (A) aufgeführten Diazokomponenten und die unter (B) genannten Kupplungskomponenten, so erhält man Azofarbstoffe, die Papier in den in Spalte 4 angegebenen Nuancen mit guten Echtheiten färben.

Beispiel Nr.	A	B	Nuance auf Papier
3			5 gelb
4			10 gelb
5			15 gelb
6			20 gelb
7			25 gelb
8			30 gelb
9			35 gelb
			40 gelb
			45 gelb
			50 gelb
			55 gelb
			60 gelb
			65

Beispiel Nr.	A	B	Nuance auf Papier
5			
10			gelb
10			
15			gelb
20			
25			gelb
30			
35			gelb
40			
45			gelb
50			
55			gelb
60			
65			gelb

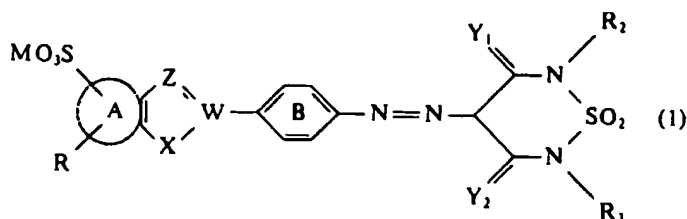
Beispiel Nr.	A	B	Nuance auf Papier
17			grünstichiggelb

Beispiel 18

Durch Auflösen von 1,0 g der Farbstoffverbindung von Beispiel 2 in 500 ml Wasser wird eine Farbstoffstamm-
 lösung bereitet. Dann werden 10 ml dieser Lösung zu einer Suspension von 4,0 g (Trockengewicht) gebleichten
 Sulfidfasern in 300 ml Wasser gegeben, und die Stoffsuspension wird hierauf bei Raumtemperatur 10 Minuten
 lang gerührt. Dann wird das Leimungsmittel zugegeben, das aus 1,5 ml 4prozentiger Baumharzlösung und 3 ml
 4prozentiger Aluminiumsulfatlösung besteht. Der pH-Wert des Färbebads beträgt zu diesem Zeitpunkt etwa 4,5.
 Das Rühren wird 15 Minuten fortgesetzt, bevor die gefärbte Masse auf einem Sieb filtriert wird. Das Papier ist in
 einer sehr intensiven, brillanten, lichtechten gelben Nuance gefärbt. Der Ausziehgrad ist > 90%.

Patentansprüche

1. Azofarbstoffe der Formel



oder deren tautomeren Formen, worin bedeuten:

Z N oder CH,

W N oder C,

X O, S oder NR₁, wobei

R₁ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl be-
 deuten,

R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, –CN,

–NHR₁, –NH-Acyl, Phenoxy, –COOH, COOR₁, –CONHR₁, oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder gegebe-
 nenfalls substituiertes Phenyl,

Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander =O, =NH oder =N-C₁–C₆-Alkyl,

M H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ oder die protonierte Form eines C₄–C₁₂-Trialkylamins, C₄–C₁₂-Diamins oder
 C₂–C₁₂-Alkanolamins,

A einen carbocyclischen oder stickstoffhaltigen aromatischen Rest, der gegebenenfalls weitersubstituiert
 ist, und

B einen gegebenenfalls weitersubstituierten 1,4-Phenylene Rest.

2. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₄-Al-
 koxy, NH-Acyl oder Sulfophenyl ist.

3. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R Wasserstoff, C₁–C₄-Alkoxy oder
 C₁–C₄-Alkyl ist.

4. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R Wasserstoff oder Methyl ist.

5. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß X für NH oder vor allem für O oder
 S steht.

6. Azofarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Z N ist.

7. Azofarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß W für C steht.

8. Azofarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß A für einen Benzolrest
 oder Pyridinrest steht, der gegebenenfalls weitersubstituiert ist.

9. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß A für einen Benzolrest oder Pyridinrest
 steht und R Wasserstoff bedeutet.

10. Azofarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß A ein Benzolrest ist und X O oder S, Z N und R Wasserstoff bedeutet.

11. Azofarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der 1,4-Phenylrest B nicht weitersubstituiert ist.

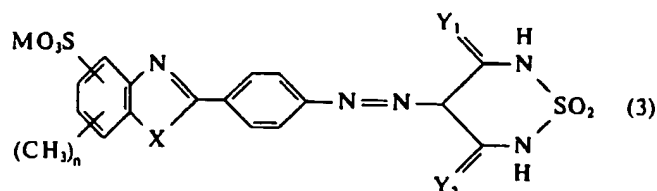
12. Azofarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 — 11, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander je Wasserstoff oder $C_1 - C_4$ -Alkyl, insbesondere Wasserstoff, bedeuten.

13. Azofarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 — 12, dadurch gekennzeichnet, daß Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander je O oder NH bedeuten.

14. Azofarbstoffe der Formel (1) gemäß Anspruch 1, worin R Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl oder $C_1 - C_4$ -Alkoxy bedeutet, X für O, S oder —NH steht, Z N ist, W C bedeutet, R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder $C_1 - C_4$ -Alkyl sind, Y_1 und Y_2 gleich sind und jeweils O oder NH bedeuten, M H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder protoniertes $C_2 - C_6$ -Alkanolamin ist, A einen Benzolrest und B einen 1,4-Phenylrest darstellt, der unsubstituiert oder mit Sulfo, Chlor, Methoxy oder Methyl substituiert ist.

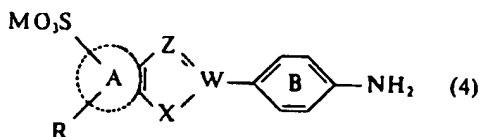
15. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 14, worin R Wasserstoff oder $C_1 - C_4$ -Alkyl ist, X steht für O oder S, W steht für C, Z ist N, R_2 und R_3 sind jeweils H, Y_1 und Y_2 bedeuten jeweils =O, M ist Li^+ , Na^+ oder protoniertes $C_4 - C_6$ -Alkanolamin, A ist ein Benzolrest und B ein nicht weitersubstituierter 1,4-Phenylrest.

16. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 der Formel

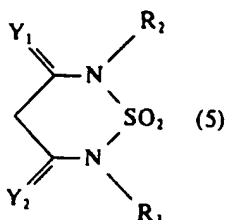


worin n 0 oder 1, X O oder S, Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander je O oder NH und M Li^+ , Na^+ oder protoniertes $C_4 - C_6$ -Alkanolamin bedeuten.

17. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen der Formel (1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der Formel



diazotiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel



kuppelt, wobei für die Symbole R, M, X, W, Z, A, B, Y_1 , Y_2 , R_2 und R_3 die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen gelten.

18. Verwendung der Verbindungen der Formel (1) gemäß Anspruch 1 als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten.

19. Verwendung gemäß Anspruch 18 zum Färben und Bedrucken von Papier aller Arten.

20. Das mit Farbstoffen der Formel (1) gemäß Anspruch 1 gefärbte Papier.